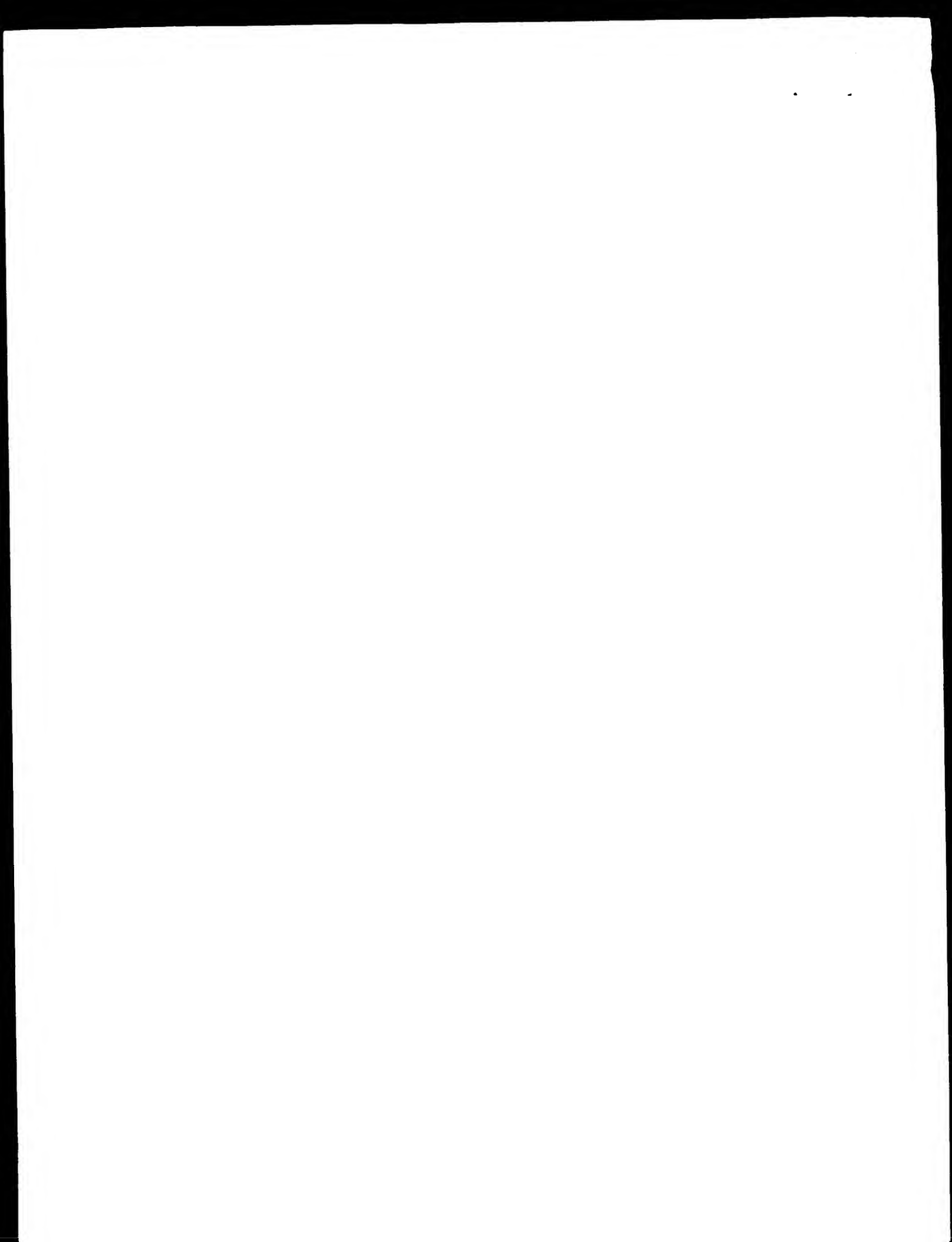


English translation of the abstract DDR patent DD 226 153 filed on August 23, 1992 and published on August 14, 1995,  
Applicant VEB Berlin-Chimie, 1999 Berlin, Glienicker Weg 125-127, DD

(54) Process of manufacture of collagen hydrolysate lightly colored

(57) The invention relates to the manufacture of collagen hydrolysate lightly colored from animal raw material, which may be used for the manufacture of composition for body care. According to the invention process, the use of two different strong bases like alkali- and earth alkaline hydroxides under normal pressure and at a temperature between 70 and 100°C is characterizing, according to which the raw material is hydrolyzed up to the wished hydrolysis grade and the reaction mixture is purified in a known way.





(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 226 153 A3

4(51) C 07 K 16/22 14/78 C

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 07 G / 242 708 4 (22) 23.08.82 (45) 14.08.85

(71) VEB Berlin-Chemie, 1199 Berlin, Glienicker Weg 125-127, DD  
 (72) Becker, Manfred; Ziebell, Günter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Bathke, Brigitte; Böhm, Herbert; Schwarz, Siegfried, Dipl.-Chem.; Wittstock, Dieter; Brandt, Wolfgang, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung schwach gefärbter Kollagenhydrolysate

(57) Die Erfindung betrifft die Herstellung schwach gefärbter Kollagenhydrolysate aus tierischen Rohstoffen, die für die Herstellung von Körperpflegemitteln verwendet werden können. Für das erfindungsgemäße Verfahren ist die Verwendung von zwei verschiedenen starken Basen wie Alkali- und Erdalkalihydroxid unter Normaldruck und bei Temperaturen zwischen 70 und 100°C kennzeichnend, wobei der Rohstoff bis zum gewünschten Hydrolysegrad hydrolysiert und das Reaktionsgemisch in bekannter Weise gereinigt wird.

ISSN 0433-6461

8 Seiten

## Verfahren zur Herstellung schwach gefärbter Kollagenhydrolysate

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Herstellung von Hydrolysaten aus kollagenhaltigen tierischen Rohstoffen wie z. B. Chromlederabfällen. Die erfindungsgemäß aus diesen Rohstoffen hergestellten wäßrigen Peptidlösungen sind geeignet zur Formulierung von hautschonenden Wasch- und Reinigungsmitteln sowie zur Herstellung von Feinkosmetika.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

An Kollagenhydrolysate, die zur Herstellung von Körperpflegemitteln Verwendung finden, werden bestimmte Qualitätsforderungen gestellt. Gewünscht werden konzentrierte Lösungen, die geruchlos sind und eine helle Farbe besitzen. Helle, d. h. nur schwach gefärbte Hydrolysate sind aus den zur Verfügung stehenden Rohstoffen nur mit einem beträchtlichen technischen Aufwand zu erhalten.

Es gibt eine Reihe von Verfahren, mit denen auf unterschiedliche Weise versucht wird, aus Chromlederabfällen, die hauptsächlich als Rohstoff verwendet werden, helle Kollagenhydrolysate zu erhalten. Neben den Rohstoffen bestimmen die Hydrolysebedingungen die Färbung der Hydrolysate. Eine hohe Basizität der verwendeten Alkalien und hohe Hydrolysetemperaturen führen zu dunkel gefärbten Hydrolysaten. In einigen Verfahren werden Alkalien mittlerer Basizität verwendet und

wird die Hydrolyse unter Druck bei Temperaturen zwischen 135 °C und 145 °C durchgeführt, um eine ausreichend kurze Hydrolysezeit zu erreichen. So wird in der DE-PS 968 127 vorgeschlagen, das Chromleder bei einem Druck von 2,5 atü zu hydrolysieren. Verfahren dieser Art geben dunkle Hydrolysate, die für kosmetische Anwendungen ungeeignet sind. Um eine Qualitätsverbesserung zu erzielen, müssen die Hydrolysate aufwendigen Reinigungsoperationen unterworfen werden.

In anderen Verfahren wird zu diesem Zweck der Einsatz von Alkalien vermieden und die Hydrolyse mit Wasser unter hohem Druck durchgeführt. So wird in der DE-PS 1 000 388 vorgeschlagen, das Chromleder mit Wasser bei 180 °C und 12 atü zu hydrolysieren. Obwohl dieses Verfahren verhältnismäßig helle Kollagenhydrolysate ergibt, steht seiner Anwendung der hohe technische Aufwand eines Druckverfahrens gegenüber. Auch die Behandlung der dunklen Spaltprodukte mit Oxydations- und Reduktionsbleichmitteln wird als ergebnislos bzw. unbefriedigend beschrieben (DD-PS 6884).

### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ohne großen Aufwand wie hohe Temperaturen und erhöhten Druck durch Hydrolyse von Chromlederabfällen helle Kollagenhydrolysate herzustellen.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Das Wesen der Erfindung liegt in der gleichzeitigen Anwendung von zwei Alkalien unterschiedlicher Basizität bei der Hydrolyse von Chromlederabfällen sowie in der Anwendung von Oxydationsmitteln in Gegenwart katalytischer Mengen von Erdalkalitionen nach der Hydrolyse zum Zwecke der irreversiblen Aufhellung.

Die stärkere Base hat den Zweck, die durch den Gerbprozess erfolgte Quervernetzung des Kollagens in einer Primärhydrolyse zu lösen. Durch diese Maßnahme wird das Leder mit Wasser stark quellfähig. Der Grad der Quellfähigkeit des Leders ist

abhängig von der Menge der starken Base, die auf eine bestimmte Menge Leder einwirkt. Erfindungsgemäß werden 1 % bis 10 % einer starken Base, z. B. Natriumhydroxid, als wäßrige Lösung auf das Leder einwirken gelassen, wobei das Leder verschieden stark quellfähig wird.

Diese neue Eigenschaft des Chromleders macht es nun möglich, daß die schwache Base die nun frei vorliegenden Kollagenfibrillen schonend zu Polypeptiden hydrolysieren kann. Erfindungsgemäß wird mit 10 % bis 30 % einer schwachen Base, z. B. Calciumhydroxid in Form von Industriekalk, das Leder bei 70 °C bis 100 °C hydrolysiert.

Ohne die vorbereitende Einwirkung der starken Base auf das Leder ist die schwache Base nicht in der Lage, unter den erfindungsgemäßen Hydrolysebedingungen hydrolytisch wirksam zu werden. Die anwendungstechnischen Eigenschaften der Kollagenhydrolysate lassen sich im voraus durch Variation des Einsatzverhältnisses der beiden Basen einstellen. Dadurch gelingt die Hydrolyse des Leders drucklos bei Temperaturen unter 100 °C.

Es werden auf diese Weise bereits Kollagenhydrolysate erhalten, deren Jodfarbzahlen zwischen 40 und 60 liegen.

Es ist bekannt, daß Wasserstoffperoxid die Fähigkeit besitzt, bestimmte organische Verbindungen und Gemische aufzuhellen. Gegenüber Kollagenhydrolysat tritt dieser Effekt jedoch nur vorübergehend auf, wie es auch in der DD-PS 30287 beschrieben ist. Es wurde nun gefunden, daß eine bleibende Aufhellung mit gleichzeitiger Stabilisierung der anwendungstechnischen Eigenschaften nur dann erzielbar ist, wenn die Einwirkung des Wasserstoffperoxids in Gegenwart katalytischer Mengen von Erdalkalitionen geschieht.

Nach der Hydrolyse des Leders, z. B. mit Natronlauge und Calciumhydroxid, wird filtriert und durch Zugabe von z. B. 30 %iger Wasserstoffperoxidlösung zu den Calciumionen enthaltenden Filtrat in einfacher Weise eine bleibende Aufhellung des Lederhydrolysats erzielt. Zusätzliche verfahrenstechnische Aufwendungen sind nicht erforderlich.

Dem filtrierten Lederhydrolysat werden bei 50 °C bis 60 °C 1,0 bis 1,5 % 30 %ige Wasserstoffperoxidlösung oder 0,5 bis 1,0 % Carbamidperhydrat zugesetzt und bei dieser Temperatur 3 bis 4 Stunden lang einwirken gelassen. Anschließend werden in an sich bekannter Weise die Calciumionen mit Natriumcarbonat als Calciumcarbonat ausgefällt. Es wird filtriert und die blanke Lösung durch Vakuumdestillation konzentriert.

Während ohne diese Nachbehandlung Jodfarbzahlen von 40 bis 60 erhalten werden, gestattet das erfindungsgemäße Hydrolyse- und Reinigungsverfahren die Herstellung von Kollagenhydrolysaten mit Jodfarbzahlen von 10 bis 20. Diese hellen Hydrolysate sind besonders geeignet zur Formulierung von Feinkosmetika. Ein weiterer Vorteil der Erfindung liegt darin, daß bei Verwendung von heterogenem Ausgangsmaterial die dadurch bedingten Schwankungen der Qualitätsparameter weitgehend ausgeglichen werden.

Ausführungsbeispiele:

1. 200 g Chromlederabfälle werden mit 125 ml Wasser, 36 ml 12,5 %iger Natronlauge sowie 25 g Industriekalk versetzt und unter Rühren 3 Stunden lang auf  $90 \pm 5$  °C erhitzt. Die nicht hydrolysierbaren Anteile sowie das Chromhydroxid werden heiß abfiltriert, und das noch heiße Filtrat wird mit 3,7 ml einer 30 %igen Wasserstoffperoxidlösung vermischt.  
Nach 3 Stunden werden die im Hydrolysat enthaltenen Calciumionen durch Zugabe von Natriumcarbonat ausgefällt. Das ausgefällte Calciumcarbonat wird abfiltriert und das blaßgelbe Filtrat im Vakuum bis auf einen Feststoffgehalt von 50 % eingeeengt. Es werden 155 g eines Kollagenhydrolysates mit einer Jodfarbzahl von 14 und einem Aminostickstoffgehalt von 1,1 erhalten.
2. 200 g Chromlederabfälle werden mit 125 ml Wasser, 17 ml 12,5 %iger Natronlauge sowie 20 g Industriekalk versetzt und unter Rühren 2,5 Stunden auf  $90 \pm 5$  °C erhitzt. Die nicht hydrolysierbaren Anteile sowie das Chromhydroxid werden heiß abfiltriert und das noch heiße Filtrat mit 2 g Carbamidperhydrat versetzt.  
Nach 4 Stunden werden die im Hydrolysat enthaltenen Calciumionen durch Zugabe von Natriumcarbonat ausgefällt. Das ausgefällte Calciumcarbonat wird abfiltriert und das blaßgelbe Filtrat im Vakuum bis auf einen Feststoffgehalt von 50 % eingeeengt.  
Es werden 145 g eines Kollagenhydrolysates erhalten, das eine Jodfarbzahl von 11 und einen Aminostickstoffgehalt von 0,7 hat.
3. 200 g Chromlederabfälle werden mit 125 ml Wasser, 30 ml 12,5 %iger Natronlauge sowie 30 g Industriekalk versetzt und 3,5 Stunden auf  $90 \pm 5$  °C erhitzt. Die nicht hydrolysierbaren Anteile und das Chromhydroxid werden heiß abfiltriert und das noch heiße Filtrat mit 3,7 ml einer 30 %igen Wasserstoffperoxidlösung vermischt.

Nach 3 Stunden werden die im Hydrolysat enthaltenen Calciumionen durch Zugabe von Natriumcarbonat ausgefällt. Das ausgefällte Calciumcarbonat wird abfiltriert und das blaßgelbe Filtrat im Vakuum bis auf einen Feststoffgehalt von 45 % eingeeengt.

Es werden 180 g eines Kollagenhydrolysates erhalten mit einer Jodfarbzahl von 19 und einem Aminostickstoffgehalt von 1,8.

# Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung schwachgefärbter Kollagenhydrolysate aus kollagenhaltigen tierischen Rohstoffen wie Chromlederabfällen durch Umsetzung mit zwei verschiedenen starken Basen wie Alkali- und Erdalkalihydroxiden, gekennzeichnet dadurch, daß zur Aufhebung der interfibrillären Vernetzung des Kollagens die starke Base in einer Menge von 1 bis 10 % und zur Hydrolyse bis zum gewünschten Hydrolysegrad die schwache Base in einer Menge von 10 bis 30 % eingesetzt, die Reaktion unter Normaldruck bei Temperaturen zwischen 70 und 100°C durchgeführt und das Reaktionsgemisch in an sich bekannter Weise durch Filtration geklärt, die Erdalkalitionen mit Natriumcarbonat ausgefällt, erneut filtriert und das jetzt blanke Filtrat im Vakuum konzentriert wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als verschieden starke Basen Natriumhydroxid und Calciumhydroxid eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Hydrolyse bei 95°C durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß Kollagenhydrolysate, die Erdalkalitionen, vorzugsweise Calciumionen enthalten, mit Oxydationsmitteln, vorzugsweise mit Wasserstoffperoxid und dessen Additionsverbindungen, bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei 60 bis 80°C, aufgehellt wird und in an sich bekannter Weise die Calciumionen mit Natriumcarbonat ausgefällt werden, filtriert und das jetzt blanke Filtrat im Vakuum konzentriert wird.